

令和 4 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15244

研究課題名(和文) 高速光応答性有機誘電体の探索

研究課題名(英文) Investigation of Organic Dielectric Materials with High-Speed Photoresponsivity

研究代表者

横倉 聖也 (Yokokura, Seiya)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：40834742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属M/絶縁体I/半導体S/絶縁体I/金属Mから構成されるMISIM型光電変換セルの光誘起分極電流を研究した。I層としてパリレンC、S層としてTMBとTCNQ誘導体からなる電荷移動錯体薄膜を用いた。電荷移動錯体薄膜の分子配向制御と光誘起分極電流の相関を明らかにした。電荷移動錯体の基底状態と光誘起分極電流の相関を明らかにした。イオン性錯体に比べ、中性錯体が1000倍もの光誘起分極電流を生じることを見出した。MISIM型セルが光応答に加え、外部電場印可により分極のメモリ効果を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機材料の分極に着目した電子デバイスを追究した。本デバイスの動作機構は従来のキャリア輸送を根源とする機構とは異なり、分極変化を起源とするため、低移動度である有機材料に適合した手法である。本研究により、分極駆動型の光電変換が実証され、次世代高速光電変換実現につながることを期待される。また、界面分極の安定化により分極ヒステリシスを誘起することに成功した。従来は結晶全体あるいは薄膜全体で分極をそろえるために特別な材料設計が必要だったが、本手法では界面の分極のみで駆動するため、多様な材料に応用可能である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the photoinduced polarization current of a photoelectric conversion cell (MISIM) consisting of a metal/insulator/semiconductor/insulator/metal. We used a thin film of parylene C as the I layer and a charge-transfer complex film of TMB and TCNQ derivatives as the S layer. The correlation between the molecular orientation of the charge-transfer complex thin films and the photoinduced polarization current was evaluated. The correlation between the ground state of the charge-transfer complexes and the photoinduced polarization current was evaluated. It was found that the neutral complexes produced 1000 times higher photoinduced polarization current than the ionic complexes. Additionally, It was found that MISIM-type devices show a polarization hysteresis by the external electric field.

研究分野：物性化学，有機材料化学

キーワード：有機誘電体 光電変換 有機エレクトロニクス 電荷移動錯体 強誘電体

1. 研究開始当初の背景

IoT 社会, 持続可能な社会の協同的發展に向け, 軽量, 柔軟で, 低環境負荷な有機材料による情報変換が危急の課題である. 現在, 光情報通信で普及している無機半導体を用いたフォトディテクターは, それらの優れたキャリア輸送能により高速情報通信 (~GHz) を可能にしている. それに対し, 有機フォトディテクターは, 有機半導体の移動度の低さに起因し, 特性が不十分である. キャリア輸送能とは対照的に, 有機誘電材料は優れた分極能を示す. 有機材料では分子及び結晶構造を設計することで電荷間距離を任意に設定可能であるため, 高周波応答である電子分極が大きくなる. よって有機誘電材料の長所である分極能をエレクトロニクスに応用できれば, 無機素子をも上回る特性が期待される.

申請者はこれまでに, 誘電材料の分極を利用した [電極 1(M) | 誘電体層 (I) | 半導体層(S) | 誘電体層 (I) | 電極 2(M)] MISIM 光電セル) なる構造をもつ光電セルの研究を独自に進めてきた (図 1). このセルでは, S 層での電荷分離と I 層の分極との相乗効果により光過渡電流を巨大化する. チョップ光やパルス光といった変調光を照射すると I 層界面での充放電機構により交流を出力する. この交流は, 分極の時間変化により生じる分極電流であり dP/dt であらわされる. よって分極変化が速くなり応答速度が改善されれば情報通信への応用が期待できる.

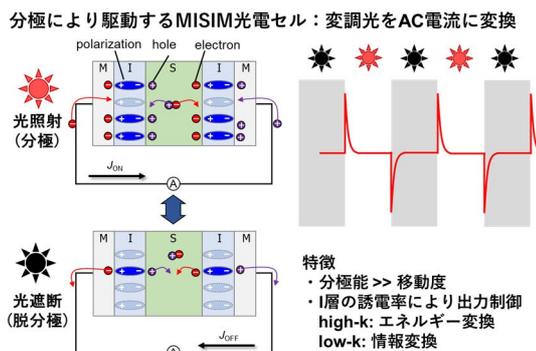


図 1 「分極駆動型」光電変換素子の概念図

2. 研究の目的

本研究では, 有機誘電体の分極を活用した光電変換に着目した. 従来のキャリア輸送ではなく, 有機誘電体の分極を光で直接変調し, 分極電流 (dP/dt) を取り出す機構 (分極型光電変換) により高速光電変換を目指した. また, 分極型光電変換素子の特性の決定要因を明らかにすることも目的とした. 光電変換に加え上記 MISIM 型光電セルの界面分極を起源とする分極メモリ素子開発にも着手した.

3. 研究の方法

基底状態と光電変換特性の相関

上記 MISIM は 2 つの I 層により界面でのキャリア移動を遮断しているため, S 層の分極変化による光電変換が実現している. 本研究では, ITO 基板上に I 層としてパリレン C, S 層に TMB と TCNQ 誘導体から構成される電荷移動 (CT) 錯体, 上部電極として金を用いたセルを検討した. 用いた TCNQ 誘導体は Me_2TCNQ , $TCNQ$, F_2TCNQ , F_4TCNQ である. このように置換基を変えることでアクセプター性を系統的に変化させることができる (図 2 上部). これら 4 種類の CT 錯体薄膜を真空蒸着により作製し, 薄膜 XRD, 透過スペクトルにより分子配向や電子状態を調べた. MISIM 型光電セルの S 層に用いた. これらの光電セルを用いて CT 錯体の基底状態と光誘起分極電流の相関を調べた.

分子配向と光電変換特性の相関

本デバイスのような積層構造のデバイスでは, 基板に垂直に π スタックする face-on 配向が望ましい. そこで, テンプレート層として PTCDA 分子をあらかじめ成膜することで, S 層に用いる電荷移動錯体薄膜中の分子配向制御を行った. 分子配向と光誘起分極電流の相関を調べた.

界面分極を起源とする分極メモリ素子

TMB-TCNQ 錯体以外にも $ZnPC$, C_{60} といった単成分有機半導体を S 層に用いた MISIM 型デバイスを作製し, 分極-電圧履歴曲線を測定した. デバイスの電圧印可 IR スペクトルにより, 分極ヒステリシスの起源を探った.

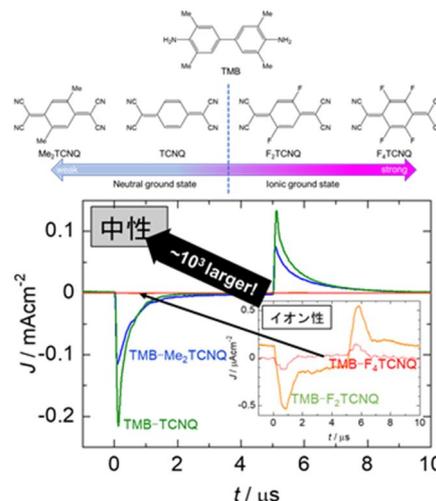


図 2 CT 錯体の光応答性: 中性錯体においてイオン錯体の 1000 倍の分極電流が得られた.

4. 研究成果

基底状態と光電変換特性の相関

バルク結晶を用いた先行研究により, TMB-Me₂TCNQ と TMB-TCNQ が中性, TMB-F₂TCNQ と TMB-F₄TCNQ がイオン性の基底状態であることが報告されている. 各 CT 錯体の薄膜 XRD 及び透過スペクトルの結果から, 作製した薄膜がバルク結晶と同様の結晶構造, 電子状態であることを確認した. 各 CT 錯体薄膜を S 層に用いた MISIM 型光電セルの光応答を図 2 下部に示す. 基底状態が中性の TMB-Me₂TCNQ と TMB-TCNQ が, イオン性の TMB-F₂TCNQ と TMB-F₄TCNQ に比べ 3 桁高い光誘起分極電流を示すことを突き止めた. AFM 測定により, イオン性錯体薄膜は中性に比べ粒径が小さく結晶性が低いことが確認された. そこで, 膜質を高めるために蒸着時の基板温度を 80°C とし, 中性錯体薄膜に匹敵する粒径の薄膜を作製した. しかし, 特性に大きな変化がなく, イオン性錯体を用いたデバイスの光電流は極めて小さかった. 以上の結果から, 分極型光電変換において, S 層の基底状態は中性であることが望ましいことが分かった. また, 中性 CT 錯体を用いたデバイスは, 典型的な有機半導体である ZnPc/C₆₀ の 2 層膜を用いたデバイスに比べ応答速度が 5 倍程度改善された. 中性 CT 錯体が分極型光電変換に適合する材料であることが示唆された.

分子配向と光電変換特性の相関

PTCDA 分子をテンプレート層として用いることでフタロシアニンなどの平面分子の face-on 配向が得られることが知られている. 薄膜 XRD の結果から, PTCDA なしで成膜した CT 錯体薄膜は, 基板に平行に π スタックする edge-on 配向であったが, PTCDA をテンプレート層として用いることで, 上記 4 種類の CT 錯体すべてが face-on 配向をとることがわかった. 本研究により PTCDA テンプレート層が 2 成分系である CT 錯体結晶にも応用可能であることが示された. 透過スペクトルを測定したところ, edge-on 配向膜では CT 遷移が観測されたのに対し, face-on 配向膜では CT 遷移が観測されなかった. face-on 配向膜では, CT 遷移モーメントと照射光の電場が直交しているためだと考えられる. MISIM 型構造を用いて分子配向の光電変換特性の相関を検討したところ, 応答速度, 電流強度ともに face-on 配向において改善が見られた.

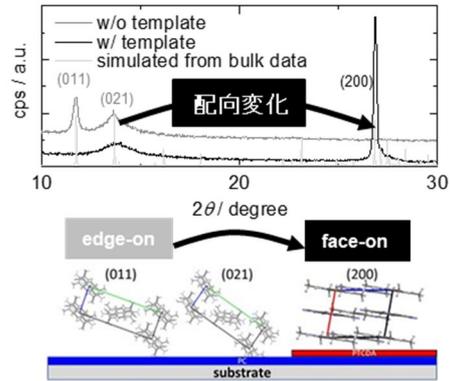


図3 CT錯体薄膜の分子配向制御. テンプレートの有無でXRDスペクトルが変化.

界面分極を起源とする分極メモリ素子

分極ヒステリシスを示す材料を強誘電体と呼ぶ. 本研究では, 強誘電体を用いず, 常誘電材料を用いた MISIM 型セルに外部電場を印可することで, 分極ヒステリシスが誘発されることを見出した. 光学測定, 理論計算の結果から, この強誘電的挙動の起源が界面分極であると結論付けた. このような強誘電的挙動は TMB-TCNQ だけでなく, ZnPc や C₆₀ といった一般的な有機半導体を S 層に用いた場合でも観測された. このような界面分極と光過渡電流の相関を探索したところ, 電圧印可前に比べ, 正に分極させたデバイスでは光過渡電流が大きくなり, 負に分極させたデバイスでは過渡光電流が小さくなった. この結果から, 界面分極により光誘起分極電流が制御可能であることが示唆された.

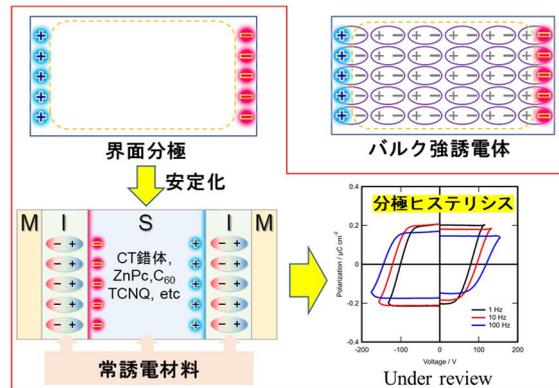


図4 界面分極を起源とする分極メモリ効果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yokokura Seiya, Tomimatsu Akihiro, Ishiguro Jun, Harada Jun, Takahashi Haruka, Takahashi Yukihiro, Nakamura Yuto, Kishida Hideo, Suizu Rie, Matsushita Michio M., Awaga Kunio	4. 巻 13
2. 論文標題 Stabilization of Interfacial Polarization and Induction of Polarization Hysteresis in Organic MISIM Devices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 31928 ~ 31933
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c08417	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Yukihiro, Kondo Tsubasa, Yokokura Seiya, Takehisa Mika, Harada Jun, Inabe Tamotsu, Matsushita Michio M., Awaga Kunio	4. 巻 20
2. 論文標題 Electric and Thermosensitive Properties of a Charge-Transfer Complex Exhibiting a Minor Valence Instability Transition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4758 ~ 4763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00516	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 横倉聖也, 阿波賀邦夫
2. 発表標題 有機薄膜デバイスの界面分極安定化により誘起される分極ヒステリシス
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横倉聖也, 島田敏宏, 阿波賀邦夫
2. 発表標題 有機薄膜デバイスの界面分極安定化による分極ヒステリシス誘発
3. 学会等名 令和3年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横倉 聖也、富松 明宏、原田 潤、高橋 幸裕、中村 優斗、岸田 英夫、水津 理恵、松下 未知雄、阿波賀 邦夫
2. 発表標題 有機デバイスにおける界面分極の安定化と分極ヒステリシスの誘発
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Yokokura
2. 発表標題 Rate-determining process in MISIM photocells for optoelectronic conversion using photo-induced pure polarization current without carrier transfer across interfaces
3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横倉 聖也、富松 明宏、原田 潤、高橋大空、高橋 幸裕、中村 優斗、岸田 英夫、水津 理恵、松下 未知雄、阿波賀 邦夫
2. 発表標題 有機MISIMデバイスにおける界面分極の安定化と分極ヒステリシスの誘発
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 富松明宏、横倉聖也、阿波賀邦夫
2. 発表標題 分極電流を用いた交流光電変換セルの変調光duty比依存性
3. 学会等名 分子科学討論会online, 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横倉 聖也、高橋 幸裕、原田 潤、中村 優斗、岸田 英夫、水津 理恵、松下 未知雄、阿波賀 邦夫
2. 発表標題 電荷移動錯体と誘電層界面における強誘電性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会online
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 有機強誘電デバイス	発明者 横倉聖也，阿波賀邦夫，富松明宏	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/008557	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------